

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2001-515091
(P2001-515091A)

(43)公表日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 J 153/02		C 0 9 J 153/02	4 C 0 8 1
A 6 1 L 26/00		121/00	4 J 0 4 0
28/00		A 6 1 L 25/00	K
C 0 9 J 121/00			S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

(21)出願番号	特願2000-508745(P2000-508745)	(71)出願人	アベリー・デニソン・コーポレイション Avery Dennison Corporation アメリカ合衆国91103カリフォルニア州バ サデナ、ノース・オレンジ・グローブ・ブ ールバード150番
(86) (22)出願日	平成10年7月14日(1998.7.14)	(72)発明者	ロジャー・デビッド・アーノルド・リップ マン ベルギー国、B-2930 ブラッシャート、 オウデ・バーン 41番
(85)翻訳文提出日	平成12年2月25日(2000.2.25)	(74)代理人	弁理士 前田 清美
(86)国際出願番号	PCT/GB98/02069		
(87)国際公開番号	WO99/11728		
(87)国際公開日	平成11年3月11日(1999.3.11)		
(31)優先権主張番号	9718289.3		
(32)優先日	平成9年8月29日(1997.8.29)		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		
(31)優先権主張番号	9813771.4		
(32)優先日	平成10年6月25日(1998.6.25)		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生物学的流体を吸収する感圧接着剤

(57)【要約】

【課題】医療分野で特に有用な、例えばバリアや創傷
ドレッシングあるいは人工肛門用装具で使用するための
感圧接着剤を提供する。

【解決手段】スチレン-オレフィーン-スチレンブロック
コポリマー、例えばスチレン-イソプレン-スチレンブ
ロックコポリマー等の物理的に架橋した固体ゴム及びこ
れと相溶性の液体スチレン-イソプレン等の液体ゴムか
ら形成された連続相と、水膨潤性の一つ又はそれ以上の
「膨潤性ポリマー」吸収剤で実質的に形成された不連続
相とを含む弾性混合物で感圧接着剤材料を構成した。

(2)

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 物理的に架橋した固体ゴム及び相溶性の液体ゴムから形成された連続相及び
(b) 水溶性及び／又は水膨潤性の一つ又はそれ以上の親水性ポリマーを含み、接着剤材料全体に対して 10 重量%乃至 70 重量%の不連続相の混合物を含む感圧接着剤材料。

【請求項 2】

前記不連続相は、不溶性であるが水吸収性であり、かつ膨潤性の少なくとも一つのポリマーを含む請求項 1 に記載の接着剤材料。

【請求項 3】

前記水不溶性のポリマーは、架橋したカルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶質カルボキシメチルセルロースナトリウム、架橋したデキストラン、アルギン酸カルシウム、スターチーアクリロニトリルグラフトポリマー、スターチポリアクリル酸ナトリウム、グルテン、メチルビニルエーテル及びマレイン酸のポリマー並びにその誘導体から選択される請求項 2 に記載の接着剤材料。

【請求項 4】

前記不連続相は、一つ又はそれ以上の水溶性ヒドロコロイドを含む請求項 1 乃至 3 に記載の接着剤材料。

【請求項 5】

前記水溶性ヒドロコロイドは、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ペクチン、ゼラチン、ガーゴム、ローカストビーンゴム、コラーゲン、カラヤゴム、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムカルシウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、高分子量ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールから選択される請求項 4 に記載の接着剤材料。

【請求項 6】

親水性ポリマー相 (b) は、接着剤材料全体の 20 重量%乃至 55 重量%を占める請求項 1 乃至 5 に記載の接着剤材料。

【請求項 7】

前記連続相 (a) の架橋した固体ゴムは、スチレンーブタジエンコポリマー、ス

(3)

チレンイソプレンコポリマー又は水素化スチレンジエンコポリマーを基剤とする少なくとも一つの直鎖状又は環状A-B-Aブロックコポリマーを含む請求項1乃至6に記載の接着剤材料。

【請求項8】

前記連続相(a)は、スチレン-ブタジエン、スチレンイソプレン又は水素化スチレンジエンの一つ以上の前記A-B-Aブロックコポリマーに対し、A-Bブロックコポリマーが最大85重量%を占める請求項7に記載の接着剤材料。

【請求項9】

前記A-Bブロックコポリマーは、A-B-Aブロックコポリマーに対して10重量%乃至50重量%の量で存在する請求項8に記載の接着剤材料。

【請求項10】

前記液体ゴムの分子量は25000乃至50000である請求項1乃至9に記載の接着剤材料。

【請求項11】

前記液体ゴムのガラス転移温度は-50℃以下である請求項1乃至10に記載の接着剤材料。

【請求項12】

前記液体ゴムの38℃での粘度は、50Pas乃至1000Pasである請求項1乃至11に記載の接着剤材料。

【請求項13】

前記連続相(a)中の固体ゴムの液体ゴムに対する重量比は、1:0.5乃至1:7である請求項1乃至12に記載の接着剤材料。

【請求項14】

粘着賦与剤を最大15重量%含む請求項1乃至13に記載の接着剤材料。

【請求項15】

非接着性防水性フィルムの表面に、請求項1乃至14に記載の感圧接着剤材料のコーティング層を有する医療用の接着剤バリア又はドレッシング。

(4)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感圧接着剤材料に関し、例えば創傷ドレッシング (wound dressing) や人工肛門用装具 (ostomy appliances) などの医療の分野で特に有用な感圧接着剤材料に関する。

【0002】

【従来技術】

感圧接着剤材料は、多くの医療用具の分野で使用されており、テープ、バンデージ、手術用ドレープ、静脈内ドレッシング (IV dressings) 等の製品にされる。ヒドロコロイド感圧接着剤は医療上有用な接着剤であり、約30年に亘って周知であり、元々は薬剤を歯肉に送出するのを助けるために口腔用バンデージとして開発された。ヒドロコロイド接着剤は、それ自体が接着剤であり、かつそれ自体が吸収剤であるという点で独特である。ヒドロコロイド接着剤は、開いた傷へ直接的に適用でき、周囲の無傷の皮膚に固定できるため、創傷用ドレッシングとして有用であり、人工肛門保有患者の排泄口部周囲の皮膚を保護するため、皮膚バリア (barrier) として有用である。多くのヒドロコロイド皮膚バリアが周知であり、これらの目的で使用されている。これらを「一体的 (integrated)」組成物と「非一体的 (non-integrated)」組成物に分けるのが便利である。本願では、「一体的」組成物というのは、創傷滲出物及び／又は他の体液で飽和したときに寸法上の安定性及び形態を実質的に保持する組成物を指す。「非一体的」組成物というのは、流体で飽和したときに柔らかなゲルとなり、不定形になる組成物を指す。

【0003】

特に創傷ドレッシングの分野では、周知のヒドロコロイド接着剤には多くの制限がある。第1に、ヒドロコロイドドレッシングの吸収力は、通常は、特に慢性的創傷からの大量の滲出物を取り扱う上で不十分である。第2に、ヒドロコロイド組成物は組成物に「湿潤粘着性」を提供する水溶性吸収体を含み、これらの水溶性吸収体が浸出し、傷に入り込み、体内に吸収されてしまう。第3に、ヒドロ

(5)

コロイド組成物は通常は不透明であり、ドレッシングを交換するまで、治療した傷の治癒を評価できない。第4に、多くの特に非一体的ヒドロコロイド接着剤で使用されている連続相は、ポリイソブチレン等の低分子量エラストマーを大量に含む。ポリイソブチレンは、非一体的ヒドロコロイド組成物中に分散されており、ドレッシングを取り除いた後に創傷内に残る。ポリイソブチレンは化学的に飽和しており、またかくして不活性であるが、それにも拘わらず、例えば治癒している慢性的創傷の成長中の細胞構造に組み込まれ、ポリイソブチレンは、このような皮膚細胞の組織学で観察される異常な「泡沫細胞 (foam cell)」の原因であると考えられる。これらの泡沫細胞は、永久的に危険であると考えられてはいないが、医療上有用なこれらの組成物から浸出する材料をなくすることが重要である。

【0004】

最初に説明するヒドロコロイド組成物は、非一体的組成物である。米国特許第3, 339, 546号には、非弾性の組成物が開示されており、これらの組成物は非一体的である、すなわち創傷の流体又は他の体液で膨潤したときに寸法上の安定性を維持せず不定形になる。この従来技術が教示する代表的な配合物は、低分子量ポリイソブチレン (40重量%)、ペクチン (20重量%)、カルボキシメチルセルロースナトリウム (20重量%) 及びゼラチン (20重量%) から形成された組成物である。この配合物は、歯肉用のドレッシングとして使用されたが、商業的成功を収める皮膚バリア及び創傷ケア製品のベースになると考えられた。このような組成物は、滲出する創傷と接触したとき、柔らかなゲルを形成し、結果的に形成されたゲルは、ドレッシングを取り除くときに創傷に残る。このように一体性を欠いていることが欠点である。ドレッシングの交換を行う看護婦が、残るゲルを創傷から灌注 (洗浄) しなければならない。これは、看護婦にとって時間がかかり、患者にとって苦痛である。

【0005】

しかしながら、この従来技術のバンデージの欠点にも拘わらず、米国特許第3, 339, 546号が教示する組成物は、無傷の皮膚に対して極めて穏やかである。これは、以下に列挙する多くの要因によるものと考えられる。第1に、この

(6)

特許の組成物は成分が比較的少数である。したがって、統計によれば、予想される皮膚の反応の数が少ない。第2に、構成成分は、長い使用の歴史がある通常の食品成分又は食品添加物である。第3に、ポリイソブチレンは化学的に安定した脂肪族の炭素-炭素主鎖を含み、したがって化学的に不飽和の主鎖を持つゴム材料で多く見られる劣化を減少するための安定剤を必要としない。第4に、組成物は、余分の発汗を吸収することによって、また数日間に亘って創傷ドレッシングを着用することと通常関連した皮膚の浸軟量を減少することによって、皮膚の水分を明らかに最適レベルに維持する。皮膚の浸軟が起これば、皮膚の機械的強度が減少し、これにより、バンデージを取り除く際、創傷の辺縁部を取り囲む健康な皮膚に対する損傷が大きくなる。これは、多くの場合、「機械的刺激」と呼ばれる。以下に説明する従来技術の組成物は、多くの場合、米国特許第3, 339, 546号の組成物が持つ穏やかで「皮膚に優しい」性質を犠牲にして、連続相の一体性を達成する。

【0006】

一体性を備えていないということは、これらの初期のヒドロコロイド組成物をベースとしたドレッシング及びバリアを使用する上で重大な欠点であり、欠陥を解決するために非常に多くの開発の努力がなされてきた。かくして、米国特許第4, 231, 369号と対応する英国特許第1, 576, 522号には、一体的な改良ヒドロコロイド組成物が記載されている。スチレン-イソプレネ-スチレンコポリマー又はエチレン-プロピレンコポリマー等の他の熱可塑性エラストマーでできた連続相に分散させたヒドロコロイドを含むシール材料が造口手術で使用するために提供された。炭化水素粘着賦与剤及び随意のオイル増量剤及び酸化防止剤も含まれている。この材料は、エラストマー性であり、かつ可撓性であるという利点を持つと言われており、またかくしてこの材料から形成されたバンデージは皮膚に良好に接着し、皮膚の形状に馴染む。この組成物は、スチレン-イソプレネ-スチレンブロックコポリマーにより一体化されている。スチレン-イソプレネ-スチレンブロックコポリマーは、室温で連続相内に物理的架橋を形成する。これはコポリマー中のポリスチレンセグメントがポリイソプレネセグメントと不相溶性であり、これらが室温で関連して物理的架橋として作用するガラス

(7)

状領域となり、立体格子を形成するためである。しかしながら、この材料は多数の組成物、また詳細には粘着賦与樹脂及び安定剤のため、刺激を伴う多くの合併症を引き起こす傾向が米国特許第3, 339, 546号の材料よりも大きい。さらに、英国特許第1, 576, 522号のヒドロコロイド吸収体組成物は、通常は、最終的配合物の濃度が米国特許第3, 339, 546号のヒドロコロイド組成物よりも低いため、吸収レベルが低い。さらに吸収速度が緩慢である。これは組成物の一体性により、化学的ヒドロコロイド組成物の下のレベルが体液にさらにゆっくりとアクセスするためである。

【0007】

米国特許第3, 339, 546号に記載されている配合に基づいたバリア及びドレッシングの欠点は、米国特許第4, 477, 325及び米国特許第4, 738, 257号の両方でも考えられている。これらの二つの特許には、高ビニルアセテートEVAコポリマー（51重量%がビニルアセテート及び49重量%がエチレン）及び低分子量ポリイソブチレンの混合物でできた連続相と、この連続相中に分散された、超吸収体、ペクチン及びカルボキシメチルセルロースナトリウムの混合物でできた不連続相とを含む、一体的配合物に基づいたバリア及びドレッシングが記載されている。EVAコポリマーの機能は、本発明の組成物から形成されたドレッシングの殺菌に使用される例えば25 K G yの線量の γ 線等の電離線の存在下で架橋することである。エラストマー相を含むEVAを照射することによって、本質的にEVAコポリマーから架橋ネットワークが形成される。この種のシステムの問題点は、このような殺菌プロセスからの線量が、実際には大幅に変化するということである。医療装置を25 K G yの通常の線量で殺菌するサービスを提供する会社は、代表的には、線量を25 K G y乃至35 K G yの範囲に特定し、そのため、幾つかのドレッシングは下限量に近い線量を受け、この際、幾つかのドレッシングはこれよりも高い線量を受ける。このようなばらつきにより、同じ製造バッチでのドレッシング毎に架橋密度が異なることになり、流体吸収速度及び容量に関する性能にばらつきが出るということは容易に理解されるであろう。

【0008】

(8)

米国特許第4, 551, 490号には、組成物中に存在するスチレンーイソブレンーすチレンブロックコポリマーの量を希釈することによって改質した一体的ヒドロコロイド接着剤が記載されている。この特許は、1つ又はそれ以上のポリイソブチレン又はポリイソブチレン及びビニルゴムのブレンド、1つ又はそれ以上のスチレンラジアルコポリマー又はスチレンブロックコポリマー、粘着賦与剤、鉱油及び1つ又はそれ以上の水溶性及び／又は膨潤性ヒドロコロイドガムの不均質混合物を含む医療等級の感圧接着剤組成物を提供する。ポリイソブチレン、ブチルゴム、鉱油及び粘着賦与剤は、ブロック／ラジアルコポリマーの主にイソブレンセグメントを改質し、かつ可塑化すると考えられる。詳しくは、鉱油は接着剤の伸展性及び乾燥粘着性を高めると言われている。この特許の開示は、商業的に入手できるデュオダーム (DuoDerm) 及びシグナドレス (Signa Dress) 等のヒドロコロイドドレッシング製品の基礎を形成するものと考えられる。しかしながら、これらの組成物による生理食塩水の吸収速度は非常に緩慢であり、全く再現性がなく、さらに、米国特許第3, 339, 546号の組成物内で利用できる吸収レベルよりも遙かに低いということがわかっている。

【0009】

上掲の全ての従来技術は、商業的に入手可能なヒドロコロイドドレッシング及び皮膚バリアの基礎を形成すると考えられる。上文中に論じた全ての従来技術には、連続相を改質し、一体的組成物を得ることが開示されている。一体的連続相は、各場合において、米国特許第3, 339, 546号に記載された非一体的組成物の有利な特性の一方又は他方を犠牲にすることによってのみ行われた。

【0010】

上文中で引用した従来技術は、連続相を改質することによって、ヒドロコロイド型組成物の一体性を改良しようとした。米国特許第4, 192, 785号の技術では別の方法がとられた。この特許には、天然又は合成の繊維質材料及び他の不溶性吸収体ポリマー等の凝集性補強剤をヒドロコロイド不連続相に組み込み、この相を一体化することが記載されている。凝集性補強剤は、接着剤組成物中で、裂け難くすることによって、また生物学的流体による浸食及び崩壊を困難にすることによって機能する。かくして、ヒドロコロイドの膨潤が制御される。

(9)

【0011】

米国特許第4, 952, 618号には、キトサン塩等の水溶性ポリカチオンックヒドロコロイド及びペクチンやゼラチン等のポリアニオンックヒドロコロイド及び中性ヒドロコロイドと混合したDEAEデキストランのそれぞれを含む接着剤が開示されている。これらの組成物は、高い一体性を備えていると言われている。

【0012】

しかしながら、上掲の両特許に記載された連続相は、ともに好ましくは低分子量のポリイソブチレン及び高分子量のゴム（米国特許第4, 192, 785号ではブチルゴムであり、米国特許第4, 952, 618号では高分子量のポリイソブチレンゴムである）の混合物でできているという点で「従来技術」である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 物理的に架橋した固体ゴム及び相溶性の液体ゴムから形成された連続相及び(b) 水溶性及び／又は水膨潤性の一つ又はそれ以上の親水性ポリマーを含み、接着剤材料全体に対して10重量%乃至70重量%の不連続相の混合物を含む感圧接着剤材料からなる。

【0014】

本発明の接着剤は、従来技術と関連した問題点の幾つかを解決できる一体的連続相を有する。本感圧接着剤には、皮膚や粘膜を刺激することがわかっている材料の存在を必要とせず、アレルギー反応を引起し難いという、従来技術の一体的接着剤を上回る利点がある。組成物を本発明の範囲内で配合でき、治癒中の創傷を汚染する浸出性成分を含まず、創傷ケア、人工肛門ケア及び他の医療製品で利用できる。本発明の範囲内で構成成分を賢明に選択することによって、組成物を比較的透明であるか或いは半透明であるように配合でき、そのため、治癒の進行及びドレッシングの下での創傷の状態を視覚的に評価できる。樹脂材料の含有量は15重量%を超えてはならず、好ましくは5重量%であり、本発明のさらに好ましい実施例では、樹脂材料は全く使用されず、その代わりに他のゴム及び鉱油等の添加剤や低分子量ポリマーが存在する。

【0015】

本発明によれば、一体的であるが非一体的組成物について観察されたのと匹敵する吸収速度及び容量を持つ組成物を製造できる。

【0016】

さらに、本発明は、上文中で定義した一層の吸収体接着剤を非接着性防水フィルム上にコーティングしたバリア（患部の保護シート）及び創傷ドレッシング（膏薬や包帯などの傷の手当用具）を提供する。この構造は、多くの方法で有用である。これらの方法のうちの一つは、特に関節等の人体の可動部や人体の湾曲した表面上にバンデージを装着する目的で行われる。水泡、火傷、静脈鬱血潰瘍及び褥瘡潰瘍等の創傷を本発明の製品によって有効に治療できる。別の重要な用途は、身体開口部の周囲の皮膚、特に結腸人工肛門 (colostomy) 、回腸人工肛門 (ileostomy) 及び尿路系導管 (urostomy) として周知の手術で形成された開口部の周囲の皮膚を保護するための用途である。

【0017】

本発明による流体吸収性接着剤は、一つ又はそれ以上の固体、すなわち物理的に架橋させた熱可塑性エラストマー成分、例えばスチレンーオレフィンスチレンコポリマー及び／又はスチレンーアルカンスチレンコポリマーと、液体ゴム成分とを含み、この液体ゴム成分は、少なくとも好ましい実施例では、樹脂を実質的に含まない。連続相は、接着剤を乾燥状態のすなわち湿潤していない皮膚に接着する「乾燥粘着性」を提供する。連続相中には、実質的に吸収体ポリマーでできた不連続相が分散させてある。例えば、不溶性のアルギン酸カルシウム及び結晶質カルボキシメチルセルロースナトリウム等の不溶性合成吸収体が吸収体ポリマーとして有用である。この相について、水溶性ヒドロコロイドを使用してもよい。

【0018】

連続相は、直鎖状又は環状A-B-Aブロックコポリマー等の固体ゴム又はこれらのA-B-Aブロックコポリマー及び簡単なA-Bブロックコポリマーの混合物を含む。しかしながら、A-BブロックコポリマーのA-B-Aブロックコポリマーに対する比は、通常は、85重量%を超えてはならず、通常は、10重

(11)

量%乃至50重量%等の低い量が使用される。これらのブロックコポリマーは、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソプレン及びスチレン-エチレン-ブチレン等の水素化スチレン-ジエンコポリマーをベースとしている。

【0019】

本発明を実施する上で適当なスチレン-ジエンコポリマーは、直鎖状スチレン-イソプレントリブロックコポリマー及び直鎖状スチレン-イソプレンジブロックコポリマーのブレンドによって例示される。このような材料は、シェルケミカル社からクラトンD-1161として入手でき、重量比で結合スチレン含有量が約15%であり、ジブロック含有量が17%である。第2の例は、シェルケミカル社からクラトンD-1117として入手できる直鎖状スチレン-イソプレンスチレントリブロックコポリマー及び直鎖状スチレン-イソプレンジブロックコポリマーのブレンドであり、重量比で結合スチレン含有量が約17%であり、ジブロック含有量が33%である。

【0020】

適当な水素化スチレン-ジエンコポリマーの一例は、スチレン及びエチレン-ブチレンをベースとした透明な直鎖状トリブロック及びジブロックコポリマーのブレンドを含む熱可塑性エラストマーであり、結合スチレンの質量が14%である。このような材料は、シェルケミカル社からクラトンG-1657として商業的に入手できる。別の例は、シェルケミカル社のクラトンG-1652であり、これは、スチレン及びエチレン-ブチレン、S-E/B-Sをベースとした透明な直鎖状トリブロックコポリマーを含む熱可塑性エラストマーであり、結合スチレンの含有量は約30重量%である。化学的に飽和したブロック及び化学的に不飽和のブロックの組み合わせであるポリマーも適している。例えば、スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックコポリマーでできたゴムミッドブロックに取り付けられた二つのポリイソプレン鎖を含む枝別れコポリマーである。このような材料は、シェルケミカル社からクラトンリサーチ製品RP6919として入手できる。この材料はスチレンの含有量が18重量%であり、イソプレン含有量が36重量%であり、エチレン-ブチレン含有量が46重量%である。一般にSBRゴムと呼ばれるブタジエン及びスチレンの低スチレン合成コポリマー

(12)

を固体ゴムとして使用できる。

【0021】

本発明で有用な液体ゴムには、合成液体イソプレンゴム、解重合天然ゴム、様々な機能的名称の合成液体イソプレンースチレンゴム及び液体イソプレンゴム、液体イソプレンースチレンコポリマー、液体イソプレンーブタジエンコポリマー、液体ブタジエンスチレンコポリマー及び液体エチレンープロピレンースチレン等のこれらの材料の水素化態様が含まれる。これらの液体ゴムは、代表的には、分子量が25000乃至50000であり、ガラス転移温度が -50°C 以下であり、 38°C での粘度が50 Pa s乃至10000 Pa sである。スチレン含有量が約13%でイソプレン含有量が約87%であり、ガラス転移温度が -60°C であり、 50°C での溶融体の粘度が約240 Pa sである、シェルケミカル社からLVSI-101として商業的に入手できるスチレン及びイソプレンのブロックコポリマーが、本発明を実施する上で特に有用である。連続相内では、固体ゴムの液体ゴムに対する重量比は、1:0.5乃至1:7の範囲内にあり、所望程度の接着性及び粘着性を得るために変化させることができる。

【0022】

特定の使用について性質を変化させるため、連続相に他の材料を添加できる。パラポール1300（エクソン社）又はハイビス30（BP社）の商標で商業的に入手できる低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブチレン、ブチルゴム等のゴム及び高分子量ポリイソブチレン、鉱油及び少量の他の随意の構成成分等の材料を添加できる。随意の低分子量ポリイソブチレンを、粘度平均分子量が36000乃至70000の一つ又はそれ以上の低分子量ポリイソブチレンから選択できる。このようなポリイソブチレンは、エクソンケミカル社からビスタネックスの商標で商業的に入手できる。ビスタネックスには、LMMS、LMMH、及びLMHの等級があり、これらの粘度平均分子量は、それぞれ45000、53000、及び63000である。随意の低分子量ポリイソブチレンは、連続相の重量の0重量%乃至80重量%と対応する量で存在するのがよい。随意であるが、ブチルゴムや高分子量ポリイソブチレン等のエラストマーポリマーを連続相に混入してもよい。随意のブチルゴムは、200000乃至600000の範囲の粘

(13)

度平均分子量で使用でき、ブチル065又はブチル077の等級によって例示される。これらは両方ともエクソンケミカル社から入手できる。随意の高分子量ポリイソブチレンを800000乃至2500000の範囲の粘度平均分子量で使用でき、これはエクソンケミカル社から入手できるビスタネックスMMシリーズ製品によって例示される。随意の高分子量ポリイソブチレンについてMM L-80等級が好ましい等級である。上文中に説明したように混入される随意の高分子量ゴムは、最終的配合物の様々な性質を変化させるのに適当な量で加えるのがよく、連続相の総重量の0%乃至約50%である。随意の低分子量ポリブテン及び／又は鉱油は、連続相の重量の0%乃至20%の量で加えることができる。

【0023】

ポリマー安定剤を加えることは、不飽和エラストマーをプロセス中の劣化から保護する上で有利である。本発明を実施する上で有用な適当な安定剤には、スチレン-オレフィンスチレンブロックコポリマー熱可塑性エラストマーとともに使用することが通常表示された有機亜リン酸エステル及びいわゆるヒンダードフェノール等の安定剤が含まれるが、任意の適当な安定剤を使用できる。有機亜リン酸エステル安定剤の一例は、ポリガードHRとして入手できる、ユニローヤル社が製造しているトリス（ノニルフェニル）ホスフィットである。

【0024】

特に有用なのは、チバ社が製造しているイルガノックス1010及びイルガノックス565等のヒンダードフェノールである。イルガノックス1010は、ベンゼンプロパノイック酸、3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシ-2,2-ビス〔〔3-〔3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェノール〕-1-オキソプロポキシ〕メチル〕-1,3-プロパンジルエステルである。イルガノックス565は、フェノール1,4-〔〔4,6-ビス（オクチルチオ）-1,3,5-トリアジン-2-イル〕アミノ〕-2,6-ビス（1,1-ジメチルエチル）-である。安定剤は別々に使用してもよいし組み合わせて使用してもよく、適当な範囲は、配合物全体に基づいて0.3重量%乃至1.5重量%である。安定剤は、例に示すように連続相に常に加えられる。

【0025】

不連続相は、水溶性であるか或いは水吸収性及び／又は水膨潤性の一つ又はそれ以上の親水性ポリマーを含む。一つ又はそれ以上のこのようなポリマーが存在し、溶解性及び不溶性のポリマーを使用できる。適当な膨潤性ポリマーには、架橋したカルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶質カルボキシメチルセルロースナトリウム、架橋したデキストラン、及びスターチアクリロニトリルグラフトコポリマーが含まれる。膨潤性ポリマーは、スターチポリアクリル酸ナトリウム等のいわゆる「超吸収体」材料であってもよい。さらに、グルテン等の他の水和性ポリマー、メチルビニルエーテル及びマレイン酸でできたポリマー及びその誘導体が不連続相に含まれてもよい。

【0026】

さらに、不連続相は、1つ又はそれ以上の水溶性ヒドロコロイドを単独で又は一つ又はそれ以上の膨潤性ポリマーとブレンドして含むのがよい。このような水溶性ヒドロコロイドは、ペクチン、ゼラチン、スターチ、ガーゴム、ローカストビーンゴム、アラビアゴム、コラーゲン、カラヤゴム、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸カルシウム等の天然由来の製品を含む。カルボキシメチルセルロースナトリウム、架橋したカルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、高分子量ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の合成ヒドロコロイドも有用である。親水性ポリマー相の量は、接着剤の総重量の10重量%乃至70重量%であるのがよい。通常は、接着剤の総重量の20重量%乃至55重量%である。

【0027】

親水性ポリマーは吸収体として機能し、接着剤が皮膚及び粘膜にこれらが湿潤状態にあるときに接着するようにする「湿潤粘着性」を提供する。親水性ポリマーは、水膨潤性であり、かつ水を移送できなければならない。

【0028】

さらに、シリカ等の他の随意の構成成分及び成長因子や抗菌性化合物等の随意の活性構成成分、コラーゲン等の創傷治癒成分を本発明の組成物に組み込むことができる。

(15)

【0029】

本発明の接着剤組成物は、以下のようにして製造される。固体ゴム、例えばスチレン-オレフィンスチレンコポリマー及び液体ゴム成分を適当なミキサー内で互いにブレンドする。ミキサーは、通常は押出機で送出行われるシグマブレードミキサーである。ミキサーは、170℃に加熱してある。窒素を約60ml/秒でミキサーに通し、プロセス中にゴムが酸化によって劣化する可能性を小さくする。約1% phrの適当な安定剤例えばチバガイギー社から入手できるイルガノックス1010をこの段階で加えることができる。通常は少量の液体ゴム、例えば10%乃至20%を固体ゴムの全量に加え、液体ゴムを軟質の固体ゴムとブレンドする。この10%乃至20%の液体ゴム全体が吸収されたとき、液体ゴムの別の部分、例えば20%乃至30%を加え、液体ゴムはスチレン-オレフィンスチレンゴムに吸収される。全ての液体ゴムが加えられるまでこれを続け、注ぐことのできる粘着質の中間接着剤が得られる。ミキサーブレードを停止し、ねじの方向を逆にし、中間接着剤をミキサーから取り出す。適当な剥離コーティングが施された容器に入れて冷却する。ミキサーを90℃で安定させ、粉体状構成成分をミキサーに入れ、他の随意の構成成分があるならば加え、所定時間に亘ってブレンドする。90℃で20分間乃至30分間に亘って混合した後、ミキサーの温度を105℃に上昇し、連続相の構成成分、中間ホットメルト及び存在する場合には他の低分子量ゴム及び高分子量ゴムを加えることができる。高分子量ゴムを使用する場合には、ミキサー内で予め素練りするかあるいはゴムミル上で予備練りする必要がある。通常、混合はさらに30分間程度に亘って続けられる。次いで、完全に混合された塊をミキサーから取り出した後、所望の厚さに押出し又はプレスし、その後、適当な基材に積層する。

【0030】

【実施例】

本発明を以下の例によってさらに説明する。

【0031】

＜実施例1＞

表1に示す組成を有する中間接着剤ポリマー混合物を製造する。

(16)

【0032】

【表1】

配合物第132A号	全重量%	混合物の量 (g)
L V S I - 1 0 1	5 9 . 8	3 0 0
クラトンKD-1161N	3 9 . 8	2 0 0
イルガノックス1010	0 . 4	2
	1 0 0	5 0 2

【0033】

ミキサーを窒素ガスでパージし、160℃まで加熱する。高速の前ブレードの速度は30rpmである。クラトンKD-1161N及びイルガノックス1010を160℃のミキサーに入れ、ミキサーを始動する。5分間に亘って混合した後、ゴム状クラム (crumb) が凝集し、混合及び窒素パージを続けながら50gのL V S I - 1 0 1を加える。さらに10分間経過した後、温度を170℃まで上昇し、ミキサーの前ブレードの速度を47rpmまで加速する。L V S I - 1 0 1はこの時点でゴムと完全に混合されており、L V S I - 1 0 1をさらに51g加える。L V S Iの第2部分のブレンド後10分間経過した後、48gのL V S Iをさらに加え、さらに10分間に亘って混合する。この方法で、全部で300gが加えられるまで10分毎に約50gのL V S I部分を入れる。15分後、中間接着剤をミキサーから取り出す。この作業に要する全時間は約90分間である。

【0034】

表1の配合物第132A号と呼ばれるこの中間混合物から、表2に示す組成を有する二つの完成したヒドロコロイドを製造する。アクアソープA500は、ヘラクレスケミカル社の一部課であるアクアロン社から入手できる結晶質カルボキシメチルセルロースナトリウムである。全ての重量はg単位で示してある。

【0035】

(17)

【表 2】

実施例 番 号	配合物 番 号	ビスタネックス LMMH	NaCMC 7H4XF	ペクチン USP 100	アクアソープ A 500	132A
1	136 B	112	56	56	56	120
2	137 C	40	20	20	20	181

【0036】

ミキサーの温度を90℃まで下げ、ヒドロコロイド粉体をミキサーに入れ、ミキサーを始動し、粉体を均等に混合する。この製造工程では窒素パージは使用されない。ビスタネックスLMMHを加え、10分間に亘って混合ブレンドし、その後、上表で132Aと呼ぶ中間混合物を加える。さらに30分間に亘ってブレンドを続け、完成した配合物をミキサーからへらで取り出す。プラテンを90℃に維持した油圧プレスによって、完成したヒドロコロイドを2枚のシリコーン剥離紙間でプレスする。

【0037】

<実施例3乃至7>

実施例1及び2と同様の方法で、表3に示す組成を有する中間接着剤を製造する。

【0038】

【表 3】

配合物番号 量はg単位	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5
L V S I - 1 0 1	1 0 0	1 5 0	2 0 0	1 5 0	1 5 0
クラトンD-1117	1 0 0	1 0 0	1 0 0	—	—
クラトンD-1119	—	—	—	1 0 0	—
クラトンD-1112	—	—	—	—	1 0 0
イルガノックス1010	1 . 5	1 . 5	1 . 5	1 . 5	1 . 5

【0039】

(18)

クラトンD-1119は、スチレン-イソプレン-スチレンの直鎖状ジブロック及びトリブロック及びスチレン-イソプレンコポリマーの混合物であり、スチレン含有量は22%であり、ジブロック含有量は66%である。

【0040】

クラトンD-1112は、スチレン-イソプレン-スチレンのジブロック及びトリブロック及びスチレン-イソプレンコポリマーの混合物であり、スチレン含有量は15%であり、ジブロック含有量は38%である。

【0041】

上掲の中間接着剤から、以下のヒドロコロイド組成物が実施例3乃至7として形成される。これらの組成を表4に示す。全ての重量はg単位で示してある。

【0042】

【表4】

実施例 番号	帳面 番号	ビスタネックス LMH	NaCMC 7H4XF	ペクチン USP 100	アクアソープ A 500	E 1-5
3		112	56	56	56	E 1: 120
4		112	56	56	56	E 2: 120
5		112	56	56	56	E 3: 120
6		112	56	56	56	E 4: 120
7		112	56	56	56	E 5: 120

【0043】

＜実施例8＞

シェルケミカル社がタッキーG (Tacky G) の商標で製造している製品であるR P-6919を使用して表5に記載した組成の中間接着剤を形成する。この枝別れポリマーは、スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックコポリマーのゴムミッドブロックに取り付けられた二つのイソプロピレン鎖を含む。スチレン含有量は18%であり、イソプレン含有量が36%であり、エチレン-ブチレン含有量が46%である。各%は重量%である。

【0044】

(19)

【表5】

成 分	重量 (g)
タッキーG RP6919	200
イルガノックス1010	3
ハイビス30	152
LVS I-101	205

【0045】

熱及び酸化によるポリマーのプロセス中の劣化を最少にするための窒素ガスブランケットの下で、タッキーG (200 g) をイルガノックス1010 (3 g) とシグマブレードミキサーで混合する。ポリマーを190℃まで加熱し、表6に示す構成成分を開始から所定の時間後に加える。

【0046】

【表6】

成 分	加える時間 (分)	重量 (g)
LVS I-101	0	50
LVS I-101	15	103
ハイビス30	22	51
ハイビス30	35	101
LVS I-101	43	52

【0047】

接着剤中間体を60分後にミキサーから取り出す。次いで、152Aと呼ぶこの中間体を90℃のシグマブレードミキサーで以下の構成成分とともに配合する。表7に示す組成では、重量をg単位で示してある。

【0048】

【表7】

(20)

実施例 番 号	配合物 番 号	ビスタネックス LMMH	NaCMC 7H4XF	ペクチン USP 100	アクアソープ A 500	1 5 2 A
8		1 1 2	5 6	5 6	5 6	1 2 0

【0049】

先ず最初に、ビスタネックスLMMH、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ペクチン及びアクアソープA500を互いに20分間に亘って混合した後、中間接着剤を図示の量で加え、35分間の期間に亘ってさらに混合する。完成した接着剤組成物をミキサーから取り出し、二枚のシリコーン剥離紙間に置き、油圧プレスのパラテン間で90℃でプレスし、ヒドロコロイド接着剤のシートを形成する。次いで、これを厚さが25 μ mのポリウレタンフィルムに手作業で積層する。使用されたフィルムは、アトケム社が製造しているポリウレタンフィルムであるプラチロン(Platilon)UO4であり、取り扱いを容易にするため、取り外し自在のポリエチレンキャリアフィルムに積層する。ポリウレタンフィルムをヒドロコロイド接着剤の表面に結合する「タイコート(tie coat)」を設けるため、組成物フィルム積層体のポリウレタン側を医療等級のアクリル接着剤で30g/m²のコーティング重量でコーティングする。積層後、ポリウレタンキャリアフィルムをポリウレタンフィルムから引き剥がし、結果的に得られた完成した積層体を、ヒドロコロイドドレッシングとして使用するため、10cm×10cmの正方形にダイカットする。ポリエチレンコート紙製の引き剥がし可能な蓋を有するポリエステル製トレイ内にこれらの正方形のものを包装し、包装したドレッシングを25KGyの最少照射量のガンマ線に露呈することによって殺菌する。

【0050】

<実施例9及び10>

中間ホットメルト接着剤の製造

【0051】

【表8】

(21)

配合物番号2-18A	総重量%	混合物中の量 (g)
L V S I-101	79.37	400
クラトンKD-1161N	19.84	100
イルガノックス1010	0.79	4
	100.00	504

【0052】

ミキサーを窒素ガスでパージし、160℃まで加熱する。速度の高い方の前ブレードの速度は30rpmである。クラトンKD-1161N及びイルガノックス1010を160℃のミキサーに入れ、ミキサーを始動する。5分間に亘って混合した後、ゴム状クラムが凝集し、混合及び窒素パージを続けながら50gのL V S I-101を加える。さらに10分間経過した後、温度を170℃まで上昇させ、ミキサーの前ブレードの速度を47rpmまで増大する。L V S Iは、この時点でゴムと完全に混合しており、L V S Iをさらに51g加える。L V S Iの第2部分のブレンド後10分間経過後、L V S Iをさらに48g加え、さらに10分間に亘って混合する。このようにして、全部で400gが加えられるまで、約50gのL V S Iを10分毎に加える。15分後、中間接着剤をミキサーから取り出す。この製造には全部で約90分間を要する。

【0053】

配合物番号2-18Aと呼ばれるこの中間混合物から、以下の配合を有する二つの完成したヒドロコロイドを製造する。アクアソープA500は、ヘラクレスケミカル社の一部課であるアクアロン社から入手可能な結晶質カルボキシメチルセルロースナトリウムである。エアロジル200はデグサAG社から入手できるヒュームドシリカ (fumed silica) である。全ての重量はg単位である。

【0054】

【表9】

(22)

実施例 番 号	ビスタネックス LMMH	アクアソープ A 500	配合物 2-18A	エアロジル 200シリカ
9	65.6	98.5	164.1	10.2
10	65.6	98.5	164.1	6.7

【0055】

ミキサーの温度を90℃まで下げ、吸収剤粉体及びシリカをミキサーに入れ、ミキサーを始動する。この製造工程では、窒素パージは使用されない。ビスタネックスLMMHを加え、温度を105℃まで上昇させ、10分間に亘って混合ブレンドし、その後、上掲の表で2-18Aと呼ぶ中間接着剤を加える。105℃でさらに30分間に亘ってブレンドし続け、完成した配合物をミキサーからへらで取り出す。完成したヒドロコロイドを、油圧プレス内で90℃に維持されたプラテンによって2枚のシリコン剥離紙間でプレスする。

【0056】

＜実施例11及び12＞

LVS I-101をベースとした以下のホットメルト接着剤を製造した。重量はg単位で示してある。

【0057】

【表10】

配合物番号 量はg単位	2-52A
LVS I-101	20000
クラトンKD-1161N	5000
イルガノックス1010	200

【0058】

接着剤2-52Aから、実施例11及び12を製造した。全ての重量はg単位で示してある。

【0059】

(23)

【表 1 1】

実施例 番 号	ペクチン USP 100	NaCMC 7H4XF	アクアソープ A 500	配合物 2-52A
1 1	3 2 7 0	3 2 7 0	3 2 7 0	2 5 2 0 0
1 2	—	—	9 8 0 0	2 5 2 0 0

【0 0 6 0】

配合した接着剤を、シリコーンでコーティングした剥離紙上に100℃で押出し、0.45mmまでカレンダー加工し、アクリル接着剤でコーティングしたポリウレタンフィルムに積層する。ポリウレタンフィルム上のアクリル接着剤は、吸収剤接着剤をフィルムに固定するためのタイコートとして役立つ。

【0 0 6 1】

<実施例 1 3>

2-66Aと表示する、LVSI-101を基材としたホットメルト配合物を形成する。

【0 0 6 2】

【表 1 2】

配合物番号 2-66A	総重量%	混合物中の量(g)
LVSI-101	79.37	18400
エクソンベクター 4111	19.84	4600
イルガノックス 1010	0.79	184
総 計	100	23184

【0 0 6 3】

S-I-Sゴムの代わりに、剪断強度を最大にするため、エクソンケミカル社から入手できるベクター 4111を使用した。これはベクター 4111が純粋なトリブロックポリマーであるためである。これに対し、クラトンD-1161NSはほとんどジブロックである。ホットメルトを以下に示すようにさらに加工する。

(24)

【0064】

【表13】

配合物番号2-66A	総重量%	混合物中の量(g)
ビスタネックスLMMH	28	168
ジェニューベクチンUSP 100	14	84
プラノーゼ7H4XF	14	84
アクアロンA500	14	84
2-66A	30	180
総 計	100	600

【0065】

実施例9乃至13の接着剤を、商業的に入手可能なヒドロコロイド接着剤、すなわち商業製品1に対して評価し、これらの配合物について以下の試験結果が得られる。

【0066】

【表14】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	商業製品1
逆タック N/in	11.2	23.8	12.3	12.5	15.0	14.0
剥離 90℃ S.S. N/in	3.1	12.0	5.0	4.7	7.1	9.9
剪断 0.5kg, 分	>3000	—	250	433	497	141
厚さ mm	0.47	0.63	0.41	0.45	1.07	0.43
静的吸収 g/m ² /24hr	3010	—	2021	2876	5629	2545
常温流れ 23℃ %	0.5	—	1.0	0.7	—	0.7
常温流れ 40℃ %	—	1.8	—	—	—	—

【0067】

(25)

データは、本発明の製品の特性が商業製品よりも改善されていることを明瞭に示す。

例えば、実施例 9 は、これらの接着剤を人工肛門用蓄便袋 (ostomy pouch) のためのバリアとして使用する上で重要な剪断強度が改善されており、実施例 10 はタックが大きく、実施例 9 及び実施例 10 の接着剤は剥離接着性が小さい。これは、慢性的創傷、例えば静脈鬱血潰瘍の周囲の多くの場合で傷付いた皮膚からドレッシングを穏やかに除去する上で重要である。実施例 11 の接着剤は、さらに、剪断接着性が商業製品よりも高い。

【0068】

試験方法

上掲の試験結果は、以下の試験方法を使用して得られる。

【0069】

逆タック

ヒドロコロイド接着剤の逆タックは、ヒドロコロイドと接触させた標準的なポリエステルストリップを、外力なしでこのヒドロコロイドの表面から除去するのに必要な最大力である。

【0070】

方法

両面テープを使用して試験パネル感圧接着剤 (self-adhesive) を製造する。ヒドロコロイド接着剤を試験パネルに積層する。この試験パネルをヒドロコロイドとともに引張試験機の下クランプに置く。引張試験機をプログラムする。厚さが $125\mu\text{m}$ (5ミル) で寸法が $21\text{cm} \times 2.54\text{cm}$ のポリエステル試験ストリップを上クランプに置き、クランプの下 (ループをなした) ポリエステルの全長を 15cm にする。剥離ライナをヒドロコロイドから取り除き、計測を開始する。

【0071】

逆タックは、ポリエステルストリップをヒドロコロイド表面から取り除くための最大力である。

【0072】

ステンレス鋼上のヒドロコロイド接着剤の 90° 剥離接着

ステンレス鋼 (SS) 上の剥離接着 (peel adhesion) は、特定の条件下でステンレス鋼パネル上に積層したヒドロコロイド接着剤をステンレス鋼パネルから一定の速度で及び 90° の角度で取り除くための平均的な力である。

【0073】

方法

SS パネルを溶剤で清浄にする。25.4mm 幅のヒドロコロイド試料を切断し、強化テープによって強化し、ヒドロコロイド試料の一端の紙ストリップに約 1cm 重ねて積層する。ヒドロコロイド試料からライナを取り除き、450g のローラーを用いて試料を SS パネルに 150cm/分の速度で積層する。試料を 1 分間に亘って放置する。紙ストリップを上クランプに置き、SS パネルを下クランプに置き、剥離方向と下クランプ上の SS パネルとの間の角度、及び剥離方向と SS パネルとの間の角度を 90° にする。300mm/分のクロスヘッド速度を使用して計測を開始する。計測が完了するまで、この角度を 90° に保持しなければならない。90° 剥離接着は、ヒドロコロイドストリップを SS パネルから除去するための平均的な力である。

【0074】

ヒドロコロイド接着剤の静的剪断

静的剪断は、特定の条件下でステンレス鋼パネル上に積層したヒドロコロイド接着剤を試験パネルから特定の重量の作用で取り除くのに必要な時間である。

【0075】

方法

ヒドロコロイド試料を $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で $50 \pm 2\%$ の相対湿度に 24 時間に亘って放置する。SS 剪断パネルを溶剤で清浄にする。ヒドロコロイドを切断し、幅が 25.4mm で長さが 50mm のストリップにする。ヒドロコロイドストリップを強化テープで強化する。6.45cm² の重なり表面を使用してヒドロコロイドストリップを試験パネル上に積層する。自由ヒドロコロイドを剥離ライナで保護する。積層体上に 500g の錘りを 1 時間に亘って置く。自由ヒドロコロイド接着剤ゾーンを強化プラスチックで強化し、孔を穿ける。500g の剪断錘りを

(27)

使用し、試験パネルをヒドロコロイドとともに剪断バーに置く。記録時計を再度0に戻す。試料が500gの作用で落下したときに時計に表示された時間を記録する。これで計測を完了する。

【0076】

ヒドロコロイドの静的吸収

ヒドロコロイドの周知の表面に吸収される流体の量を決定するために行う。

【0077】

方法

剥離ライナをカップの上フランジに両面テープで積層する。これは、ヒドロコロイド用接触ゾーンである。カップを30mlのNaCl溶液(0.9重量%)で充填する。ヒドロコロイド試料をカップの外形とほぼ同じ大きさに切断する。試料を計量する(W1)。試料をカップに積層し、ヒドロコロイド試料とカップとの間のシールを水密にする。カップを引っ繰り返し、これを37℃のオープンに入れ、24時間に亘って放置する。冷却する。ヒドロコロイドをカップから取り外し、再計量する(W2)。以下の等式を使用し、水流体吸収量を計算する($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{時間}$)。

$$a b s = (W 2 - W 1) / 0.002375$$

ここで、塩溶液と接触したヒドロコロイドの面積は 0.002375m^2 である。

【0078】

常温流れの決定

所定の圧力の作用による所定時間後のヒドロコロイドの流れを計測する。

【0079】

方法

ヒドロコロイド試料を $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で $50 \pm 2\%$ の相対湿度に24時間に亘って放置する。ヒドロコロイド試料を35mmの円形ダイカッターで切断する。シリコン紙を第1ガラスプレート上に置く。五つの試料を圧力が均等に分配されるようにシリコン紙上に配置する。各試料の直径をキャリパとともに計測し、計測が行われる正確な場所に印を付ける。各試料にプラスチックディスクを置く。

(28)

別のシリコーン紙及び二枚のガラスプレートを構造上に置き、次いで10kgの重りを載せる。計測は、40℃に維持されたオーブンに試料をディスク及び10kgの重りを置くことによって行うことができる。24時間後、印を付けた試料の直径を計測する。試料の直径の増大のパーセンテージを計算する。常温流れは、10kgに露呈した24時間後の直径の増大のパーセンテージである。直径の増大のパーセンテージ及び試験温度を記録する。

【0080】

ヒドロコロイドの一体性の決定

ヒドロコロイドの一体性は、生物学的流体による破壊に抵抗する性能と定義される。この試験は、特定の条件で生理食塩水に露呈した後に保持されたヒドロコロイド接着剤の重量%を計測する。

【0081】

方法

ヒドロコロイド試料を $23 \pm 1^\circ\text{C}$ で $50 \pm 2\%$ の相対湿度に24時間に亘って放置する。ヒドロコロイドシートから直径が2.54cmの円形の試料を切断する。試料を計量し、記録する(Wi)。各試料を50mlの生理食塩水(0.9重量%)が入った壺に入れる。壺に栓を装着し、18時間の期間に亘って400速度の壺震盪機で攪拌する。試料を取り出し、これを50℃で相対湿度が50%の循環空気オーブン内で乾燥するまで乾燥する。これには約24時間かかる。試料を計量し、記録する(Wf)。以下の等式を使用して試料の一体性の値を計算する。

$$\text{一体性値 (\%)} = 100 \times (Wf) / (Wi)$$

【0082】

<実施例14乃至18>

これらの実施例は、随意の添加剤として少量の粘着賦与剤を加えることによる効果を示す。

【0083】

正確に上掲の実施例13で説明したように形成した中間ホットメルト接着剤を使用し、レガライトR91を13.7%含有する別のホットメルト接着剤を形成

(29)

する。レガライト R 9 1 は、ヘラクレスケミカル社から入手できる脂環式合成樹脂である。この中間配合物を表 1 5 で配合物 2-7 4 A と呼ぶ。

【0084】

同様に、レガライト R 9 1 を表 3 に E 3 と表示したホットメルトに加えることによって別の中間ホットメルト接着剤を形成する。この中間配合物を表 1 6 で 2-7 5 B と呼ぶ。

【0085】

【表 1 5】

配合物 2-6 6 A 491.7 g (表 1 2 参照)	2-7 4 A	混合物中の量 (g)	重量%
	レガライト R 9 1	78.05	13.70
	バクター 4 1 1 1	97.55	17.12
	L V S I-1 0 1	390.26	68.50
	イルガノックス 1 0 1 0	3.88	0.68
	総 計	569.74	100.00

【0086】

【表 1 6】

成 分	加える時間 (分)	重量 (g)
L V S I-1 0 1	0	50
L V S I-1 0 1	15	103
ハイビス 30	22	51
ハイビス 30	35	101
L V S I-1 0 1	43	52

【0087】

レガライトを含有するこれらの二つの配合物から四つの新たなヒドロコロイド接着剤を形成する。表 1 7 の実施例 1 4 乃至 1 7 参照。

(30)

【0088】

【表17】

重量%	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
レガライト R91	7.60	7.63	11.71	9.37
バクター 4111	9.85	9.54	—	—
クラトン D-1117	—	—	19.33	15.48
LVSI-101	38.00	38.16	38.67	30.95
イルガノックス 1010	0.38	0.38	0.29	0.23
アクアソープ A 500	35.31	11.80	30.00	10.99
NaCMC 7H4XF	—	11.80	—	10.99
ペクチン USP100	—	11.80	—	10.99
ビスタネックス LMMH	8.87	8.90	—	10.99
総 計	100.00	100.00	100.00	100.00

【0089】

以下に説明する試験装置を使用して実施例 14 乃至 17 を評価した。必ずしも全ての配合物に試験が行われた訳ではない。結果を表 18 に示す。

【0090】

【表18】

重量%	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
逆タック N/in	19.5	18.3	15.4	19.9
剥離 90℃ S.S. N/in	8.8	8.2	8.5	12.3
剪断 0.5kg, 分	482	1170	1246	>2000
厚さ mm	0.84	0.60	0.81	0.85
静的吸収 g/m ² /24hr	4518	3099	2341	3002

【0091】

(31)

追加の試験データ

一体性の程度についての以下に説明する試験を使用し、以下のデータを得た。

【0092】

【表19】

実施例番号	一体性の程度 (%)
9	96
12	94
13	95
14	98
15	100
16	87
17	89
商業製品1	89
商業製品2	89
商業製品3	75
商業製品4	7
商業製品5	42

【0093】

これらのデータから多数の結論を引き出すことができる。実施例16及び17は、実施例14及び15よりも従来の粘着賦与剤の量が多い。以上のデータから、従来の粘着賦与剤の量が多いと、システムの一体性が僅かに損なわれるということがわかる。さらに、実施例14及び15を比較すると、実施例14が不溶性吸収剤を含むのに対し、実施例15は同じ重量の吸収剤の混合物を含み、これらの2/3が溶解性であるという相違がある。組成物のこれらの相違にも拘わらず、各場合の一体性の程度は非常に高く、實際上同じであり、それぞれ98%及び100%である。このことは液体ゴム及び固体ゴムの組み合わせによって形成された本発明の一体化ネットワークが、非浸出性ヒドロコロイド組成物を形成する上で極めて効果的であるということを示す。さらに、データは、本発明の好ましい製品（従来の粘着賦与剤を全く含まないか或いは僅かしか含まない製品）が、

(32)

この試験方法を使用して評価した場合、商業的に入手できる任意の他のヒドロコロイド接着剤のどれよりも一体性が高いことを示す。

(33)

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月25日(2000. 2. 25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】

- (a) 物理的に架橋した固体ゴム、相溶性の液体ゴム、及び全組成物に基づいて0重量%乃至15重量%の樹脂材料から形成された連続相及び
 (b) 水溶性及び／又は水膨潤性の一つ又はそれ以上の親水性ポリマーを含み、接着剤材料全体に対して10重量%乃至70重量%の不連続相
 の混合物を含む感圧接着剤材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項14

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項14】

樹脂材料の含有量が5重量%以下である請求項1乃至13に記載の接着剤材料
 。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

しかしながら、上掲の両特許に記載された連続相は、ともに好ましくは低分子量のポリイソブチレン及び高分子量のゴム(米国特許第4, 192, 785号で

(34)

はブチルゴムであり、米国特許第4, 952, 618号では高分子量のポリソブチレンゴムである)の混合物でできているという点で「従来技術」である。

ドイツ国特許第4, 207, 657号には、5重量%乃至40重量%がABAブロックコポリマー、10重量%乃至50重量%が粘着賦与樹脂、5重量%乃至30重量%が液体ゴムでもよいオイル成分よりなる医療用接着剤組成物が記載されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【発明が解決しようとする課題及び課題を解決するための手段】

本発明は、(a) 物理的に架橋した固体ゴム、相溶性の液体ゴム、及び全組成物に基づいて0重量%乃至15重量%の樹脂材料から形成された連続相及び(b) 水溶性及び／又は水膨潤性の一つ又はそれ以上の親水性ポリマーを含み、接着剤材料全体に対して10重量%乃至70重量%の不連続相の混合物を含む感圧接着剤材料からなる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

本発明の接着剤は、従来技術と関連した問題点の幾つかを解決できる一体的連続相を有する。本感圧接着剤には、皮膚や粘膜を刺激することがわかっている材料の存在を必要とせず、アレルギー反応を引起し難いという、従来技術の一体的接着剤を上回る利点がある。組成物を本発明の範囲内で配合でき、治癒中の創傷を汚染する浸出性成分を含まず、創傷ケア、人工肛門ケア及び他の医療製品で使

(35)

用できる。本発明の範囲内で構成成分を賢明に選択することによって、組成物を比較的透明であるか或いは半透明であるように配合でき、そのため、治癒の進行及びドレッシングの下での創傷の状態を視覚的に評価できる。樹脂材料の含有量は、好ましくは5重量%を超えてはならず、本発明のさらに好ましい実施例では、樹脂材料は全く使用されず、その代わりに他のゴム及び鉱油等の添加剤や低分子量ポリマーが存在する。

(36)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No		PCT/GB 98/02069
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09J153/02 A61L15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09J A61L A61F A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 September 1992 * see claims 5, 9, 11, 12 ; page 3, line 11-13 ; abstract * see page 3, line 58-59 ---	1-5, 7, 13-15
X	US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 November 1980 cited in the application * see column 5, line 49-54 ; column 5, line 8-67 ; column 6, line 22-column 7, line 38 ; column 8, line 45-54 ; column 3, line 53-56 ; abstract * see column 4, line 30-39 ---	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 1 October 1998		Date of mailing of the international search report 12/10/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

(37)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Interns Application No
 PCT/GB 98/02069

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 551 490 A (DOYLE ARTHUR ET AL) 5 November 1985 cited in the application * see column 3, line 21-37 ; column 3, line 30-31 ; column 3, line 47-column 4, line 16 * see column 5, line 34-68 -----	1-15
Y	US 4 367 732 A (POULSEN FINN ET AL) 11 January 1983 * see column 5, line 24-column 6, line 12; claim 1 * see column 6, line 35-53 -----	1-15
Y	WO 91 13935 A (AVERY DENNISON CORP) 19 September 1991 see abstract -----	1-15

(38)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/GB 98/02069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4207657 A	17-09-1992	JP 5105630 A	27-04-1993
US 4231369 A	04-11-1980	GB 1576522 A	08-10-1980
		AU 518743 B	15-10-1981
		AU 3638878 A	29-11-1979
		CA 1124604 A	01-06-1982
		DE 2822535 A	07-12-1978
		DK 227578 A, B,	25-11-1978
		FR 2392076 A	22-12-1978
		JP 1440060 C	30-05-1988
		JP 54013693 A	01-02-1979
		JP 62047545 B	08-10-1987
		NL 7805643 A, B,	28-11-1978
		SE 438780 B	13-05-1985
		SE 7805869 A	25-11-1978
US 4551490 A	05-11-1985	AU 578612 B	03-11-1988
		AU 2950184 A	10-01-1985
		CA 1225764 A	18-08-1987
		DD 223459 A	12-06-1985
		DE 3473731 A	06-10-1988
		DK 311384 A, B,	28-12-1984
		EP 0130061 A	02-01-1985
		IE 58125 B	14-07-1993
		JP 1970283 C	18-09-1995
		JP 6078507 B	05-10-1994
		JP 60020976 A	02-02-1985
US 4367732 A	11-01-1983	DK 520980 A	06-06-1982
		DE 3148097 A	24-06-1982
		FR 2495473 A	11-06-1982
		GB 2089351 A, B	23-06-1982
WO 9113935 A	19-09-1991	AU 660923 B	13-07-1995
		AU 7554491 A	10-10-1991
		CA 2078225 A	15-09-1991
		EP 0520035 A	30-12-1992
		US 5322876 A	21-06-1994

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

Fターム (参考) 4C081 AA03 AA12 AB25 AC04 BB01
BB03 BB07 CA052 CA062
CA072 CA082 CA092 CA121
CA192 CB042 CB051 CC02
CC03 CC08 CD012 CD022
CD032 CD042 CD122 CD152
CE11 DA02 DC03 DC05 DC12
4J040 BA081 BA131 BA141 BA161
CA021 CA061 CA101 CA111
DA121 DA132 DA142 DC041
DD021 DH031 DM011 EE021
JA09 JB09 KA26 LA01 LA02
MA15 NA02